



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

REC'D 26 AUG 2003

Bescheinigung

Certificate

Attestation

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405582.4

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr.:
Application no.: 02405582.4
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 10.07.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Giba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Mecrocyanin-Derivate zur kosmetischen Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

A61K7/00

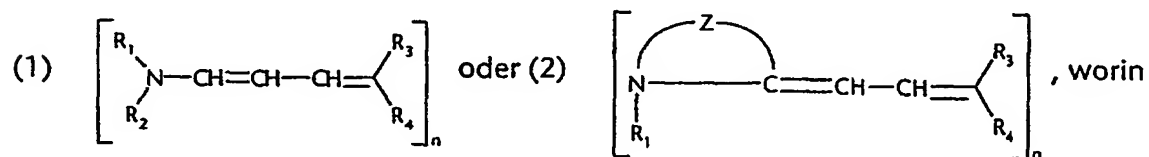
Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Merocyanin-Derivate zur kosmetischen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Merocyaninderivaten zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung sowie kosmetische Mittel, enthaltend diese Verbindungen.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Verbindungen entsprechen der Formel



R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff; C_1 - C_{22} -Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl; bedeuten; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

R_3 eine Cyanogruppe; $-COOR_5$; $-CONHR_5$; $-COR_5$; oder $-SO_2R_5$;

R_4 eine Cyanogruppe; $-COOR_6$; $-CONHR_6$; $-COR_6$; oder $-SO_2R_6$;

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander C_1 - C_{22} -Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C_1 - C_5 -Alkyl substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl; oder R_5 und R_6 zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen monocyclischen, carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden;

Z eine gegebenenfalls durch -O-, -S-; oder $-NR_7$ -, und/oder gegebenenfalls durch C_1 - C_5 -Alkyl substituierte $-(CH_2)_l$ -Gruppe;

R_7 C_1 - C_5 -Alkyl;

l 1 bis 4;

m 1 bis 7;

n 1 bis 4;

wenn $n = 2$ bedeutet, R_1 , R_5 oder R_6 eine bivalente Alkylgruppe bedeuten; oder R_1 und R_2 zusammen mit den sie verbindenden 2 Stickstoffatomen einen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

wenn $n = 3$ bedeutet, R_1 , R_5 oder R_6 eine trivalente Alkylgruppe bedeuten;

wenn $n = 4$ bedeutet, R_1 , R_5 oder R_6 eine tetravalente Alkylgruppe bedeuten; und

R_1 und R_2 in Formel (1) nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (1) können als E,E- E,Z. oder Z,Z-Isomere vorliegen.

C₁-C₂₂-Alkyl bedeutet eine lineare, verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl-, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl-, Eicosyl, Methoxyethyl-, Ethoxypropyl, 2-Ethylhexyl, Hydroxyethyl, Chloropropyl, N,N-Diethylaminopropyl, Cyanoethyl, Phenethyl, Benzyl, p-tert-butylphenethyl, p-tert-octylphenoxyethyl, 3-(2,4-di-tert-amylphenoxy)-propyl, Ethoxycarbonylmethyl-2-(2-hydroxyethoxy)ethyl, oder 2-Furylethyl.

C₁-C₅-Alkoxy bedeutet Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.Butoxy, tert.Butoxy, Amyloxy, Isoamyloxy oder tert.Amyloxy.

C₆-C₁₀-Aryl bedeutet z.B. Phenyl, Toly, Anisyl, Mesityl, Chlorophenyl, 2,4-di-tert.Amylphenyl und Naphthyl

Heterocyclische Reste enthalten ein zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene Ringheteroatome. Besonders bevorzugt sind Heterocyclen, die ein, zwei oder drei, insbesondere ein oder zwei, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten. Die Heterocyclen können mono- oder polycyclisch, z.B. mono-, bi- oder tricyclisch sein. Bevorzugt sind sie mono- oder bicyclisch, insbesondere monocyclisch. Die Ringe enthalten bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringglieder. Beispiele für monocyclische und bicyclische heterocyclische Systeme, von denen sich in den Verbindungen der Formel (1) oder (2) vorkommende Reste ableiten können, sind z.B. Pyrrol, Furan, Thiophen, Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyran, Thiopyran, 1,4-Dioxan, 1,2-Oxazin, 1,3-Oxazin, 1,4-Oxazin, Indol, Benzothiophen, Benzofuran, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und Thiomorpholin.

Bilden R₅ und R₆ zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen monocyclischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, so ist dies z.B. ein 1,3-Dioxocyclohexan-Ring, wie z.B. ein Dimedon-Ring, ein 1,3-Dioxo-5,5-diethylcyclohexan-Ring, ein 1,3-Diaza-2,4,6-trioxocyclohexan-Ring, wie z.B. ein Barbitursäurering, ein 1,3-Dimethylbarbitursäurering, ein 1-Phenylbarbitursäurering, ein 1-Methyl-3-octylbarbitursäurering, ein 1-Ethyl-3-octyloxycarbonylethylbarbitursäurering, ein 1,2-Diaza-3,5-dioxocyclopentan-Ring, wie z.B. ein 1,2-Diaza-1,2-dimethyl-3,5-

dioxocyclopentanring, ein 1,2-Diaza-1,2-diphenyl-3,5-dioxocyclopentanring, oder ein 2,4-Diaza-1-alkoxy-3,5-dioxocyclohexen-Ring, wie z.B. ein 2,4-Diaza-1-ethoxy-4-ethyl-3,5-dioxocyclohexenring, ein 2,4-Diaza-1-ethoxy-4-[3-(2,4-di-tert-amyphenoxy)propyl]-3,5-dioxocyclohexenring, usw.).

Vorzugsweise werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel (1) oder (2) verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ - Ring bilden;

R_3 eine Cyanogruppe; $-COOR_5$; $-CONHR_5$; $-COR_5$; oder $-SO_2R_5$;

R_4 eine Cyanogruppe; $-COOR_6$; $-CONHR_6$; $-COR_6$; oder $-SO_2R_6$;

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl; bedeuten; und

Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

Besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen der Formel (1) oder (2), worin

R_3 eine Cyanogruppe; und

R_4 $-CONHR_6$; und

R_6 C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl

bedeuten, und insbesondere Verbindungen der Formel (1) oder (2), worin

R_6 C_4 - C_{20} -Alkyl;

bedeutet.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (1) oder (2), worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ - Ring bilden;

R_3 $-COOR_5$;

R_4 eine Cyanogruppe; $-COOR_6$; oder $-SO_2R_6$;

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

Von diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

R_3 -COOR₅;

R_4 -COOR₆;

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten, bzw. Verbindungen der Formel (1) oder (2), worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

R_3 -COOR₅;

R_4 eine Cyanogruppe;

R_5 C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten, bzw. Verbindungen der Formel (1) oder (2), worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

R_3 -COOR₅;

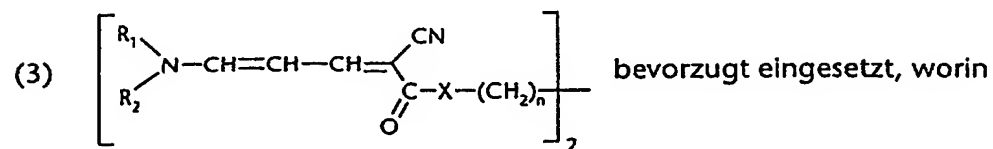
R_4 -SO₂R₆;

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

Weiterhin werden Verbindungen der Formel



n 1 bis 3;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander, C₁-C₂₂-Alkyl; bedeuten oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie

*N1CCOCC1

bilden.

(4) $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ N-CH=CH-CH=C(R_3)-O-(CH_2)_n-CH \\ | \\ R_2 \end{array} \right]_3$ verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl;

R₁ und R₂, unabhängig voneinander, C₁-C₂₂-Alkyl; oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie

*N1CCOCC1

bilden.

$$(5) \left[\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-CH=CH-CH=C \\ \diagup \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ O \end{array} \begin{array}{c} O \\ || \end{array} \begin{array}{c} -O-(CH_2)- \\ | \end{array} \begin{array}{c} C \\ | \end{array} \right]_n, \text{ verwendet, worin}$$

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; bedeuten; oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)_m$ -Ring bilden;

R_3 eine Cyanogruppe; $-COOR_5$; $-CONHR_5$; $-COR_5$; oder $-SO_2R_5$; und

R_5 C_1 - C_{22} -Alkyl; oder C_6 - C_{20} -Aryl;

bedeuten, und ganz besonders Verbindungen der Formel (4), worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{22} -Alkyl; bedeuten oder R_1 und R_2 zusammen mit

dem sie verbindenden Stickstoffatom den Rest N—; oder N—;

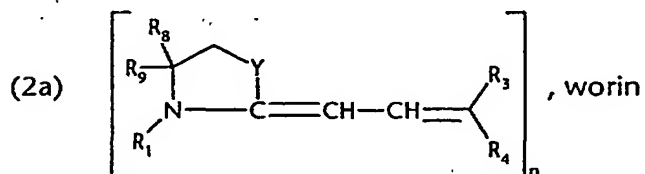
bilden.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (2) sind solche, worin

Z eine Atomgruppierung, die zur Bildung eines Oxazolidin-Rings, eines Pyrrolidin-Rings oder eines Thiazolidin-Rings führt;

bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen entsprechen dabei der Formel



R_8 und R_9 , unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C_1 - C_3 -Alkyl; und

Y -O-; -S-; oder $-CH_2$;

bedeuten; und

R_1 , R_3 , R_4 und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Insbesondere sind Verbindungen der Formel (2a) bevorzugt, worin

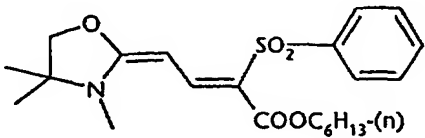
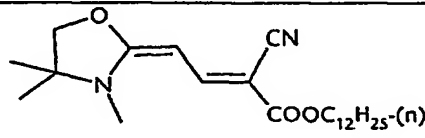
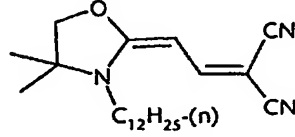
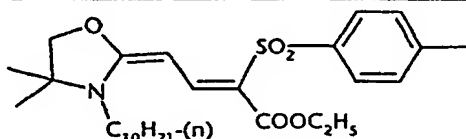
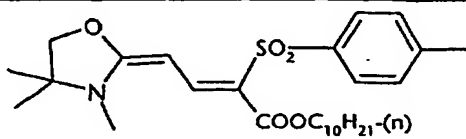
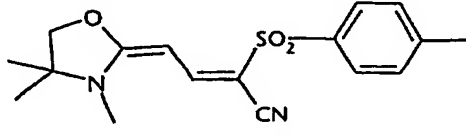
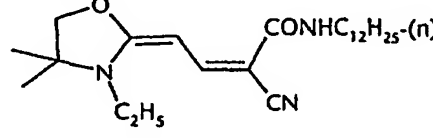
R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl;

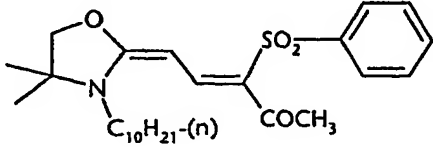
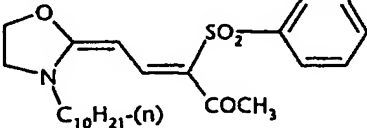
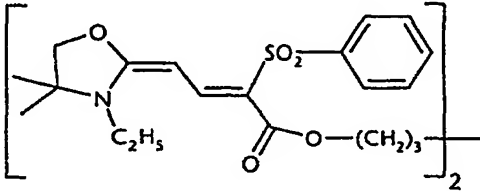
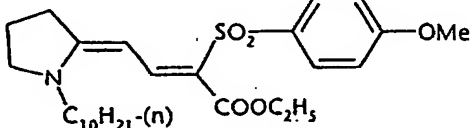
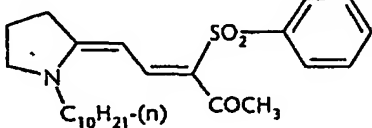
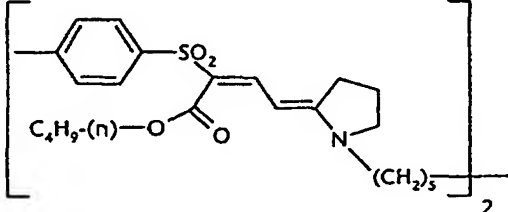
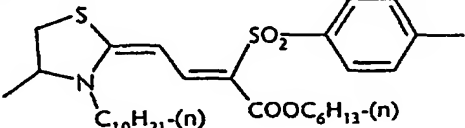
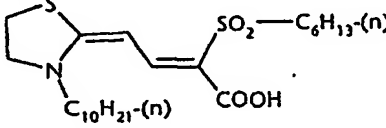
R_3 eine Cyanogruppe; $-COOR_5$; $-COR_5$; oder $-SO_2R_5$;

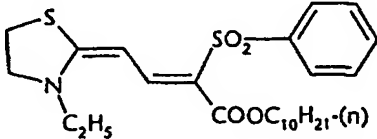
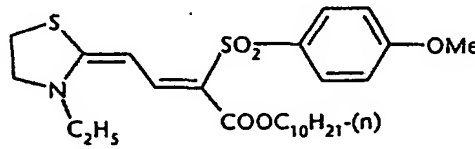
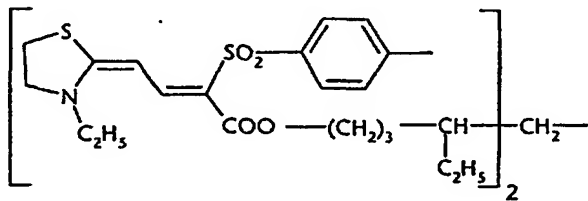
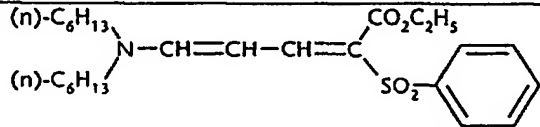
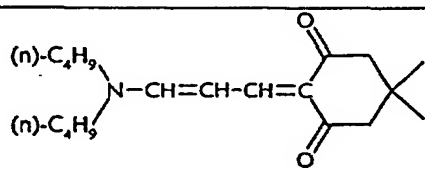
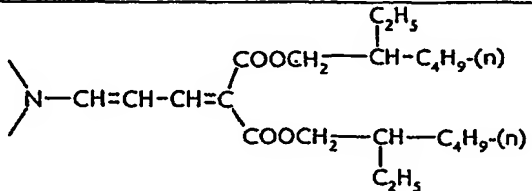
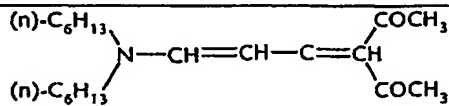
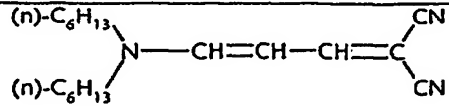
R_4 R_4 $-COR_5$; oder $-COOR_5$;

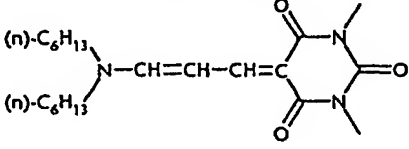
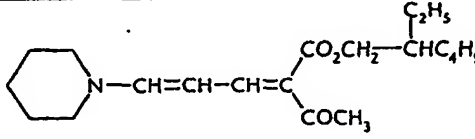
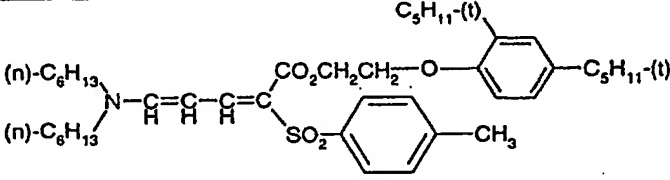
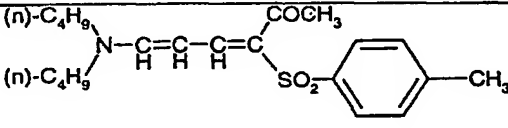
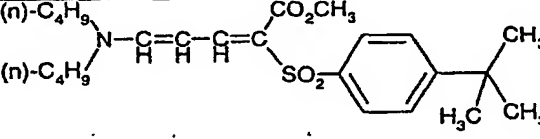
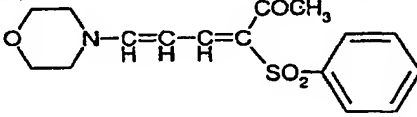
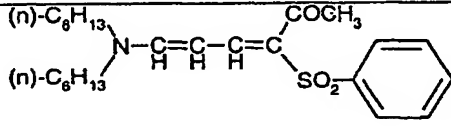
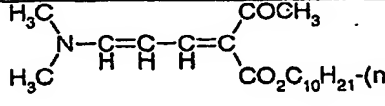
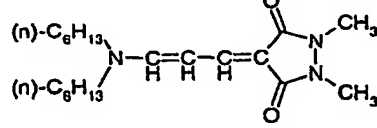
R_3 und R_6 , unabhängig voneinander, nicht substituiertes oder durch C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl;
bedeuten.

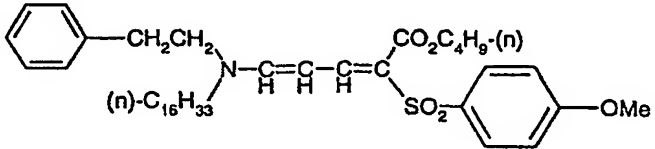
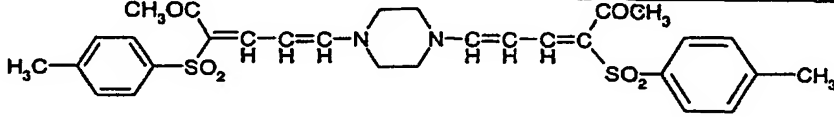
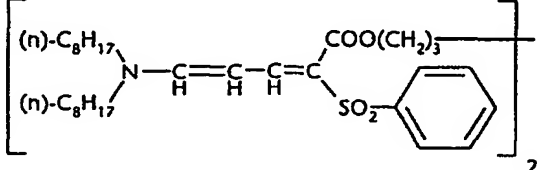
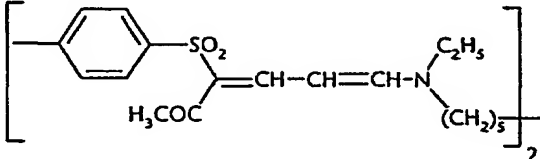
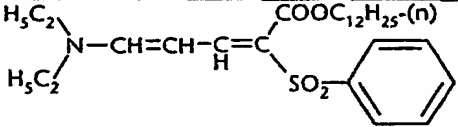
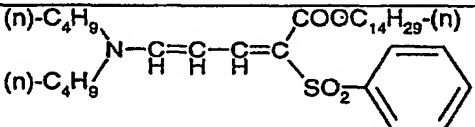
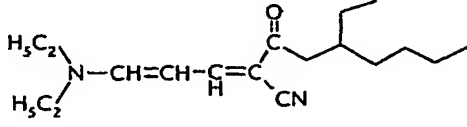
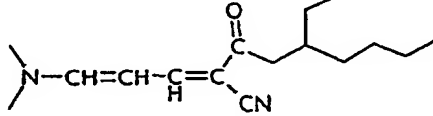
Weitere, erfindungsgemäss einsetzbare Verbindungen sind in der untenstehenden Tabelle 1 aufgeführt:

| Tabelle 1 | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Verbindung der Formel | Struktur | λ_{\max} [nm] |
| MC01 |  | 362 (MeOH) |
| MC02 |  | 374 (MeOH) |
| MC03 |  | 372 (MeOH) |
| MC04 |  | 361 (MeOH) |
| MC05 |  | 362 (MeOH) |
| MC06 |  | 374 (MeOH) |
| MC07 |  | 375 (EtOH) |

| Tabelle 1 | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Verbindung der Formel | Struktur | λ_{max} [nm] |
| MC08 |  | 373 (MeOH) |
| MC09 |  | 370 (MeOH) |
| MC10 |  | 362 (MeOH) |
| MC11 |  | 375 (MeOH) |
| MC12 |  | 392 (MeOH) |
| MC13 |  | 380 (MeOH) |
| MC14 |  | 392 (MeOH) |
| MC15 |  | 384 (MeOH) |

| Tabelle 1 | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Verbindung der Formel | Struktur | λ_{max} [nm] |
| MC16 |  | 390 (MeOH) |
| MC17 |  | 385 (MeOH) |
| MC18 |  | 384 (MeOH) |
| MC19 |  | 373 (MeOH) |
| MC20 |  | 389 (MeOH) |
| MC21 |  | 374 (MeOH) |
| MC22 |  | 395 (MeOH) |
| MC23 |  | 378 (EtOH) |

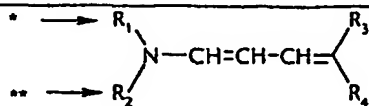
| Tabelle 1 | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Verbindung der Formel | Struktur | λ [nm] |
| MC24 |  | 388 (MeOH) |
| MC25 |  | 395 (MeOH) |
| MC26 |  | 374 (MeOH) |
| MC27 |  | 385 (MeOH) |
| MC28 |  | 373 (MeOH) |
| MC29 |  | 383 (MeOH) |
| MC30 |  | 385 (MeOH) |
| MC31 |  | 394 (MeOH) |
| MC32 |  | 387 (MeOH) |

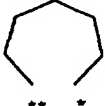
| Tabelle 1 | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Verbindung der Formel | Struktur | λ [nm] |
| MC33 |  | 375 (MeOH) |
| MC34 |  | 383 (MeOH) |
| MC35 |  | 374 (MeOH) |
| MC36 |  | 385 (MeOH) |
| MC37 |  | 372 (MeOH) |
| MC38 |  | 372 (MeOH) |
| MC39 |  | 380 (EtOH) |
| MC40 |  | |

Weitere, erfindungsgemäss einsetzbare Merocyaninderivate sind in Tabelle 2 aufgeführt:

| Tabelle 2a | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------|
| $ \begin{array}{c} \bullet \rightarrow R_1 \\ \bullet \bullet \rightarrow R_2 \end{array} \begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \end{array} -CH=CH-CH= \begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ R_4 \end{array} $ | | | |
| R_1 | R_2 | R_3 | R_4 |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $-COOC_6H_{13}-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_8H_{17}-(i)$ | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_8H_{17}-(n)$ | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_{10}H_{21}-(n)$ | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_{10}H_{21}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_{12}H_{25}-(n)$ | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $COOC_{12}H_{25}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN | $CONHC_8H_{17}-(n)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN | $CONHC_8H_{17}-(i)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN | $CONHC_{10}H_{21}-(n)$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN | $CONHC_{12}H_{25}-(n)$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_4H_9-(n)$ | $COOC_4H_9-(n)$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_{10}H_{21}-(n)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_{10}H_{21}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |

Tabelle 2a



| \underline{R} | \underline{R}_2 | \underline{R}_3 | \underline{R} |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| CH -(n) | CH -(n) | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| CH -(n) | CH -(n) | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ CH |
| CH -(n) | CH -(n) | CN | CONHC H ₃ -(n) |
| CH -(n) | CH -(n) | CN | CONHC H -(n) |
| CH -(n) | CH -(n) | CN | CONHC H -(i) |
| CH -(n) | CH -(n) | CN | CONHC H ₂ -(n) |
| CH -(n) | CH -(n) | CN | CONHC ₂ H ₂₅ -(n) |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(n) | COOCH -(n) |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(n) | CN |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(n) | SO ₂ CH |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH ₃ -(n) | CN |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH ₃ -(n) | SO ₂ CH |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(n) | CN |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(n) | SO ₂ CH |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(i) | CN |
| CH -(i) | CH -(i) | COOCH -(i) | SO ₂ CH |
| CH -(i) | CH -(i) | CN | CONHC H ₃ -(n) |
| CH -(i) | CH -(i) | CN | CONHC H -(n) |
|  | | COOCH -(n) | COOCH -(n) |
| | | COOCH ₃ -(n) | COOCH ₃ -(n) |
| | | COOCH -(n) | COOCH -(n) |
| | | COOCH -(n) | CN |
| | | COOCH -(n) | SO ₂ CH |
| | | COOCH -(i) | COOCH -(i) |
| | | COOCH -(i) | CN |
| | | COOCH -(i) | SO ₂ CH |
| | | COOCH ₂ -(n) | CN |

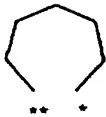

| Tabelle 2a | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $ \begin{array}{c} \bullet \rightarrow R_1 \\ \bullet\bullet \rightarrow R_2 \end{array} N-CH=CH-CH= \begin{array}{c} R_3 \\ R_4 \end{array} $ | | | |
| R | R ₂ | R ₃ | R |
|  | | COOC H ₂ -(n) | SO ₂ C H |
| | | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| | | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ C H |
| | | CN | CONHC H ₃ -(n) |
| | | CN | CONHC H -(n) |
| | | CN | CONHC H -(i) |
| | | CN | CONHC H ₂ -(n) |
| | | CN | CONHC ₂ H ₂₅ -(n) |
| | | CN | CONHC H ₃ -(n) |
|  | | COOC H -(n) | COOC H -(n) |
| | | COOC H ₃ -(n) | COOC H ₃ -(n) |
| | | COOC H -(n) | COOC H -(n) |
| | | COOC H -(n) | CN |
| | | COOC H -(n) | SO ₂ C H |
| | | COOC H -(i) | COOC H -(i) |
| | | COOC H -(i) | CN |
| | | COOC H -(i) | SO ₂ C H |
| | | COOC H ₂ -(n) | CN |
| | | COOC H ₂ -(n) | SO ₂ C H |
| | | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| | | COOC ₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ C H |
| | | CN | CONHC H ₃ -(n) |
| | | CN | CONHC H -(n) |
| | | CN | CONHC H -(i) |
| | | CN | CONHC H ₂ -(n) |
| | | CN | CONHC ₂ H ₂₅ -(n) |
| | | CN | CONHC H ₃ -(n) |

Tabelle 2b

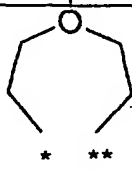
| $ \begin{array}{l} * \rightarrow \\ ** \rightarrow \end{array} \left[\begin{array}{c} R_1 \\ N-CH=CH-CH= \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} CN \\ C \\ \parallel \\ O \end{array} X-(CH_2)_n \right]_2 $ | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----|---|
| R | R ₂ | X | n |
|  | | O | 1 |
| | | O | 2 |
| | | O | 3 |
| | | NH | 1 |
| | | NH | 2 |
| | | NH | 3 |

Tabelle 2c:

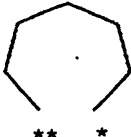
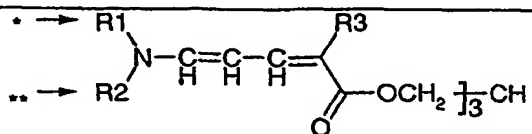
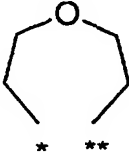
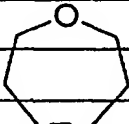
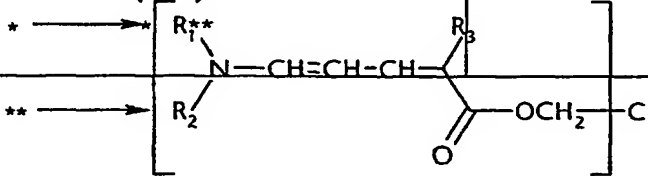
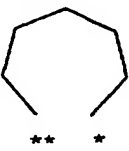
| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------|
| <p>Tabelle 2c:</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{l} * \rightarrow R_1 \\ ** \rightarrow R_2 \end{array} N-CH=CH-CH= \begin{array}{c} R_3 \\ \parallel \\ O \end{array} OCH_2 \left[\begin{array}{c} CH \\ \parallel \\ O \end{array} \right]_3 CH$ </div> | | |
| R_1 | R_2 | R_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | CN |
| $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| <div style="text-align: center;">  </div> | | CN |
| | | $SO_2C_6H_6$ |
| | | CN |

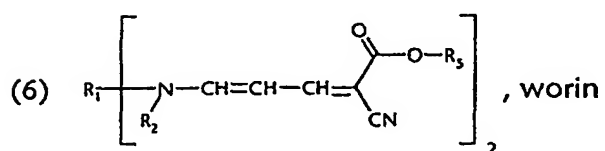
Tabelle 2c:



| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------|
| R_1 | R_2 | R_3 |
|  | | CN |
|  | | $SO_2C_6H_6$ |
| Tabelle 2d: | | |
|  | | |
| R_1 | R_2 | R_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 | CN |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN |
| $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | CN |
| $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
|  | | CN |
| | | $SO_2C_6H_6$ |
| | | CN |
| | | $SO_2C_6H_6$ |

Bei den erfindungsgemäss eingesetzten Merocacninverbindungen der Formeln (1) oder (2) handelt es sich um z.T. bekannte, aber auch um neue Verbindungen.

Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



R C-C-Alkylen:

R₂ C-C₅-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit den sie verbindenden 2 Stickstoffatomen einen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ C-C₂₂-Alkyl;

m 1 bis 7; und

bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln (1) und (2) eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare von Menschen und Tieren vor der Einwirkung von UV-Strahlung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten. Diese Verbindungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden. Weiterhin können die Verbindungen der Formeln (1) und (2) auch als Solid-Lipid-Nanopartikel-Zusammensetzungen vorliegen. Solche zusammen enthalten z.B.

- (a) 1 bis 40 Gew.-% eines öllöslichen UV-Absorbers der Formel (1) oder (2),
- (b) 20 bis 98.9 Gew.-% eines festen Lipids,
- (c) 0.1 bis 20 Gew.-% eines Emulgators, und
- (d) 0 bis 40 Gew.-% eines flüssigen Lipids oder eines flüssigen öl-mischbaren UV-Absorbers.

Solid-Lipid-Nanopartikel-Zusammensetzungen sind z.B. auch in Pharmazie 56 (2002), S. 783-786 beschrieben.

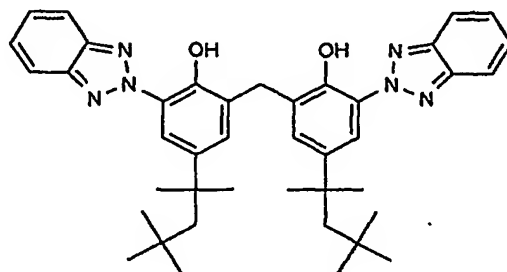
Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Das kosmetische Präparat kann neben dem erfindungsgemässen UV-Absorber auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoesäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfonsäurederivat;
4. Dibenzoylmethanderivate, wie z.B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
5. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
6. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;
7. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
8. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzyliden-malonatderivate;
9. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;
10. Campherderivate, wie z.B. 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl]-benzyl]acrylamid-Polymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulphonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze; Campherbenzalkoniummethosulfat;
11. Hydroxyphenyltriazinverbindungen, wie z.B. 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(tris(trimethylsiloxy-silyl)propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin;

12. Benztriazolverbindungen, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-

tetramethylbutyl)-phenol



13. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
14. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;
15. Menthyl-o-aminobenzoat;
16. TiO_2 (unterschiedlich umhüllt), ZnO und Mica.

Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc. , New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind hierbei die in der folgenden Tabelle angegebenen Lichtschutzmittel:

| INCI | Chemical Name | CAS No. |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3-BENZYLIDENE CAMPHOR | 1,7,7-trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo-[2.2.1]heptan-2-one | 15087-24-8 |
| 4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR | (+/-)-1,7,7-trimethyl-3-[(4-methylphenyl)-methylene]bicyclo[2.2.1]heptan-2-one | 36861-47-9 |
| BENZOPHENONE-10 | (2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)methanone | 1641-17-4 |
| BENZOPHENONE-1 | 2,4-dihydroxybenzophenone | 131-56-6 |
| BENZOPHENONE-2 | 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone | 131-55-5 |
| BENZOPHENONE-3 | 2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone; | 131-57-7 |
| BENZOPHENONE-4 | 2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid | 4065-45-6 |

| <u>INCI</u> | <u>Chemical Name</u> | <u>CAS No.</u> |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| BENZOPHENONE-6 | 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzo-phenone | 131-54-4 |
| BENZOPHENONE-8 | 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone | 131-53-3 |
| BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID | Alpha-(2-oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulphonic acid and its salts | 56039-58-8 |
| BUTYL METHOXYDIBENZOYL- METHANE | 1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione | 70356-09-1 |
| CAMPHOR BENZALKONIUM METHOSULFATE | Methyl N,N,N-trimethyl-4-[(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ylidene)methyl]-anilinium sulphate; | 52793-97-2 |
| CINOXATE | 2-Ethoxyethyl-p-methoxycinnamate | 104-28-9 |
| DEA-METHOXYCINNAMATE | Diethanolamine salt of p-methoxy hydro cinnamate | 56265-46-4 |
| DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE | 2-propenoic acid, 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-, methyl ester | 32580-71-5 |
| DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE | Dipropylene glycol salicylate | 7491-14-7 |
| ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA | Ethyl 4-bis(2-hydroxypropyl)-aminobenzoate | 58882-17-0 |
| ETHYL DIISOPROPYL- CINNAMATE | Ethyl 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]acrylate | 32580-72-6 |
| ETHYL METHOXYCINNAMATE | Ethyl p-methoxycinnamate | 1929-30-2 |
| GLYCERYL OCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE | | |
| GLYCERYL PABA | Glyceryl 1- (4-aminobenzoate) | 136-44-7 |
| HOMOSALATE | 3,3,5-Trimethyl cyclohexyl-2-hydroxy benzoate | 118-56-9 |
| ISOAMYL p-METHOXY- CINNAMATE | Isopentyl p-methoxycinnamate | 71617-10-2 |
| ISOPROPYL DIBENZOYL- METHANE | 1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione | 63250-25-9 |
| ISOPROPYL METHOXY- CINNAMATE | Isopropyl p-methoxycinnamate | 5466-76-2 |
| LAWSONE | 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone | 83-72-7 |
| MENTHYL ANTHRANILATE | Menthyl-o-aminobenzoate | 134-09-8 |
| MENTHYL SALICYLATE | Menthyl salicylate | 89-46-3 |

| <u>INCI</u> | <u>Chemical Name</u> | <u>CAS No.</u> |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| OCTOCRYLENE | 2-Ethylhexyl 2-cyano,3,3-diphenylacrylate | 6197-30-4 |
| ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA | 2- ethylhexyl 4- (dimethylamino)benzoate | 21245-02-3 |
| ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE | 2- ethylhexyl 4- methoxycinnamate | 5466-77-3 |
| ETHYLHEXYL SALICYLATE | 2- ethylhexyl salicylate | 118-60-5 |
| ETHYLHEXYL TRIAZONE | Benzoic acid, 4, 4', 4''- (1, 3, 5- triazine- 2, 4, 6- triyltriimino)tris- , tris(2- ethylhexyl) ester; 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazine | 88122-99-0 |
| PABA | 4- aminobenzoic acid | 150-13-0 |
| PEG-25 PABA | Benzoic acid, 4-amino-, ethyl ester, polymer with oxirane | 113010-52-9 |
| PENTYL DIMETHYL PABA | amyl dimethyl PABA | 14779-78-3 |
| PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID | 2- phenyl- 1H- benzimidazole- 5- sulphonic acid | 27503-81-7 |
| POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR | | 113783-61-2 |
| TEA-SALICYLATE | Triethanolamine salicylate | 2174-16-5 |
| TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID | 3, 3'- (1, 4- phenylenedimethylene)bis[7, 7- dimethyl- 2- oxo- bicyclo[2.2.1]heptane- 1- methanesulfonic acid] | 90457-82-2 |
| TITANIUM DIOXIDE | Titanium dioxide | 13463-67-7 |
| DIGALLOYL TRIOLEATE | Digalloyl trioleate | 17048-39-4 |
| ZINC OXIDE | Zinc oxide | 1314-13-2 |
| Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol | 2,2'-Methylene-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol] | 103597-45-1 |
| Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyltriazine | 2,4-bis[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazine | 187393-00-6 |
| BISIMIDAZYLATE | 1H-Benzimidazole-4,6-disulfonic acid, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-, disodium salt | 180898-37-7 |
| DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE | Benzoic acid, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimethylethyl)amino]carbonyl]phenyl]amino]1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino]bis-, bis(2-ethylhexyl)ester | 154702-15-5 |

| <u>INCI</u> | <u>Chemical Name</u> | <u>CAS No.</u> |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| DROMETRIZOLE TRISILOXANE | Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]- | 155633-54-8 |
| BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE | alpha-(trimethylsilyl)-omega-(trimethylsilyloxy)poly[oxy(dimethyl)silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}-1-methyleneethyl)silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}prop-1-enyl)silylene] | 207574-74-1 |
| | 2-(4-Diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoic hexylester | 302776-68-7 |

Jedes der oben angegebenen Lichtschutzmittel, insbesondere die in obiger Tabelle als bevorzugt angegebenen Lichtschutzmittel, können in Mischung mit den erfindungsgemässen UV Absorber verwendet werden. Selbstverständlich können hierzu neben den erfindungsgemässen UV Absorbern auch mehr als eines der zusätzlichen Lichtschutzmittel verwendet werden, wie z.B. zwei, drei, vier, fünf oder sechs, weitere Lichtschutzmittel. Bevorzugt werden Mischungsverhältnisse von erfindungsgemässen UV Absorbern/weiteren Lichtschutzmitteln von 1:99 bis 99:1, insbesondere 1:95 bis 95:1 und vorzugsweise 10:90 bis 90:10, bezogen auf das Gewicht, verwendet. Von besonderem Interesse sind Mischungsverhältnisse von 20:80 bis 80:20, insbesondere 40:60 bis 60:40 und vorzugsweise ca. 50:50. Solche Mischungen können u.a. zur Verbesserung der Löslichkeit oder zur Erhöhung der UV Absorption eingesetzt werden.

Entsprechende Mischungen können insbesondere vorteilhaft in der erfindungsgemässen kosmetischen Zusammensetzung verwendet werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden kosmetische Zusammensetzungen, welche mindestens einen der erfindungsgemässen UV Absorber enthalten. Die kosmetischen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare, vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

Die UV Absorber können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

Zur Herstellung der mikronisierten UV Absorber können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutzensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N-Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozeß = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).

Als Mahlapparate zur Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Cetareth-25 oder einem Phospholipid.

Die so erhaltenen mikronisierten UV Absorber haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgröße von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 nm.

Die UV Absorber können auch trocken in Pulverform verwendet werden. Dazu werden die UV Absorber bekannten Mahlverfahren unterzogen wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw.. Diese Pulver haben eine Partikelgröße von 0,1 nm bis 2 µm. Zur Vermeidung von Agglomerationsprozessen können die UV Absorber vor dem Pulverisierungs-

prozess mit einer oberflächenaktiven Verbindung wie z.B. einem anionischen, nichtionogenen, oder amphoteren Tensid, wie z.B. Phospholipide oder bekannte Polymere, wie PVP, Acrylate usw. überzogen werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten z.B. 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber und mindestens einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten, insbesondere durch Nutzung der Lösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern wie z.B. OMC, Salicylsäure-isooctylester u.a., erfolgen. Der UV Absorber kann hierbei z.B. ohne weitere Behandlung, oder in mikronisiertem Zustand oder auch als Pulver eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben sein.

Als wasser- und ölhaltige Emulsionen (z.B. W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder – Mikroemulsionen) enthalten diese beispielsweise

0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber,

1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkompone-
nente,

0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators,

10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, an Wasser, und

0 bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, weitere kosmetisch verträgliche Hilfsstoffe.

Als Ölkomponenten von ölhaltigen Zusammensetzungen (z.B. Öle, W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder -Mikroemulsionen) kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₂-Fettsäuren mit linearen C₃-C₂-Alkoholen, Ester von verzweigten C₃-Carbonsäuren mit linearen C₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₂-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₂-Fettsäuren, Ester von C₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle (wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls), verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv[®] TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether, n-Hexyl-n-undecylether, Di-tert-butylether, Di-isopentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Von Bedeutung sind ferner Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmo-leinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckabspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder

der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, -Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Isopropylmyristat, Isononansäure-C -C -Alkylester, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat. Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanolat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglycol-di-isostearat, Propylenglycol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycoldi-caprylat verwendbare Ölkomponenten dar. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- und/oder dreiwertige Metallsalze (Erdalkali, Al^{3+} u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbonsäuren verwendet werden.

Die Ölkomponenten können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

Für die Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ceteareth-20 oder Ceteareth-12;

- C₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Isostearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Oleate oder Sorbitan Sesquioleate;
- C₂-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 1,4, und Glucose als Zuckerkomponente, bevorzugt sind;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 60 Mol, insbesondere 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2 Sesquiisostearate oder Polyglyceryl Dimerate. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₂-C₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate oder Polyglyceryl-2-Diricinoleate;
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl;
- Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol (vgl. DE-A-1,165,574) und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl-3 Glucose Distearate, Polyglyceryl-3 Glucose Dioleate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicocoyl Pentaerythryl Distearyl Citrate sowie

- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohle, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei in der Regel um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C₂-C -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind z.B. aus der DE-A-2,024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C -C -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden insbesondere solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden insbesondere solche verstanden, die ausser einer C -C -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und

mindestens eine $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Unter den genannten nichtionogenen Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 4 bis 30 EO-Einheiten besonders bevorzugt.

Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, auf die Verwendung von Emulgatoren zu verzichten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Silikonverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellbildner, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acrylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind z.B. Fettalkoholpolyglycol-ethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäurearcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, zu nennen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäure wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz oder Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxymethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von

Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxpropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A-2 252 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydrierte Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage (vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt (FRG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist (vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxyacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweisszersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Zubereitungen (insbesondere in den Stiftzubereitungen) enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxylethanol und

Chlorhexidingluconat. Als besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen (Irgasan®, Ciba Specialty Chemicals Inc.).

Als Antischuppenmittel können z.B. Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereiche, quaternäre Cellulosederivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead *Cosm. Toil.* 108, 95 (1993) entnommen werden.

Neben den primären Lichtschutzstoffen können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut bzw. Haare eindringt. Typische Beispiele für solche Antioxidantien sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. -Carotin, -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglycose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vita-

min-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, - Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxy-anisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, N-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]sulfanilsäure (und deren Salze, wie z.B. die Natriumsalze), Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäss geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe. Ferner seien HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers")-Verbindungen genannt. Der Anteil der Antioxidantien liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV Absorber.

Zur Verbesserung des Fliessverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in der Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und/oder synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind z.B. Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Maccis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffe sind z.B. Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen z.B. Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl.

Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lylal, Citronellol, Phenylethylalkohol, Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allyl-

amylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengestellt sind. Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien, wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid).

Auch zahlreiche Riechstoffe und ätherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Weiterhin können die kosmetischen Zusammensetzungen als Hilfsmittel Entschäumer, wie Silicone, Strukturanten, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol/-Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, -Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂, N₂ oder Luft, sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte, Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder -Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat, enthalten.

Als Insekten-Repellentien kommen z.B. N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage; als Selbstbräuner eignet sich z.B. Dihydroxyaceton, Erythrulose oder Mischungen aus Dihydroxyaceton und Erythrulose.

Erfindungsgemässe kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;

- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssigen Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für die Haut sind hierbei Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate; ferner Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes. Von besonderem Interesse sind hierbei Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzöle, Sonnenschutzmilch sowie Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für Haare sind hierbei die oben genannten Mittel zur Haarbehandlung, insbesondere Haarwaschmittel in Form von Schampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume sowie Haarsprays. Von besonderem Interesse sind hierbei Haarwaschmittel in Form von Schampoos.

Ein Shampoo hat z.B. die folgende Zusammensetzung: 0,01 bis 5 Gew.-% eines der erfindungsgemässen UV Absorber, 12,0 Gew.-% Natrium-Laureth-2-sulfat, 4,0 Gew.-% Cocamidopropylbetain, 3,0 Gew.-% NaCl und Wasser ad 100%.

Insbesondere können zum Beispiel die folgenden haarkosmetischen Formulierungen verwendet werden:

- a) spontan emulgierende Stammformulierung, bestehend aus dem erfindungsgemässen UV Absorber, PEG-6-C -Oxoalkohol und Sorbitanesquioleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- a₂) spontan emulgierende Stammformulierung bestehend aus dem dem erfindungsgemässen UV Absorber, Tributylcitrat und PEG-20-Sorbitanmonooléat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- b) Quatdotierte Lösungen des erfindungsgemässen UV Absorbers in Butyltriglykol und Tributylcitrat;
- c) Mischungen oder Lösungen des erfindungsgemässen UV-Absorbers mit n-Alkylpyrrolidon.

Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat enthält 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines UV-Absorbers der Formel (1) oder eines Gemisches aus UV-Absorbern und einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung des kosmetischen Präparats kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten erfolgen.

Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat kann als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion, als Öl-in-Alkohol-Lotion, als vesikuläre Dispersion eines ionischen oder nicht-ionischen amphiphilen Lipids, als Gel, fester Stift oder als Aerosol-Formulierung formuliert werden.

Als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion enthält der kosmetisch verträgliche Hilfsstoff vorzugsweise 5 bis 50% einer Ölphase, 5 bis 20% eines Emulgators und 30 bis 90% Wasser. Die Ölphase kann dabei irgendein für kosmetische Formulierungen geeignetes Öl enthalten, wie z.B. ein oder mehrere Kohlenwasserstofföle, ein Wachs, ein natürliches Öl, ein Silikon-Öl, einen Fettsäureester oder einen Fettalkohol. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol.

Für das erfindungsgemässe kosmetische Präparat kann jeder konventionell einsetzbare Emulgator verwendet werden, wie z.B. einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl; oder ein Silikonöl-Emulgator wie z.B. Silikonpolyol; eine gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäureseife; ein ethoxylierter Fettalkohol; ein gegebenenfalls ethoxylierter Sorbitanester; eine ethoxylierte Fettsäure; oder ein ethoxyliertes Glycerid.

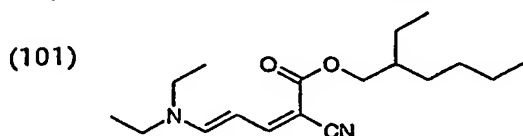
Das kosmetische Präparat kann auch weitere Komponenten, wie z.B. Emollients, Emulsionsstabilisatoren, Haut-Feuchthaltemittel, Hautbräunungsbeschleuniger, Verdickungsmittel wie z.B. Xanthan, Feuchtigkeit-Retentionsmittel wie z.B. Glycerin, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe enthalten.

Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat zeichnet sich durch exzellenten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht aus.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den eingesetzten Biphenylenverbindungen auf die Reinsubstanz.

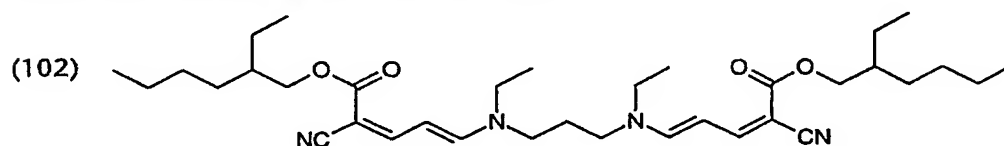
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung der Verbindung der Formel



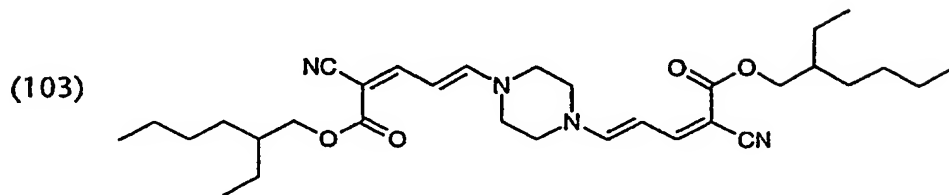
N-(3-Anilino-allyliden)-anilin (4,5 g, 0,02 mol) und Cyanessigsäure-2-ethylhexylester (4,2 g, 0,021 mol) werden in 10 mL Acetanhydrid für 2 Stunden bei 85-90 °C verrührt. Nach Entfernen von überschüssigen Acetanhydrid im Vakuum wird der Reaktionsansatz auf Eis gegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Das im Vakuum bei 60 °C getrocknete Zwischenprodukt wird in 10 mL trockenem Ethanol aufgenommen und mit Diethylamin (3,1 g, 0,042 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Stunden bei 50-55 °C verrührt. Dann wird der Ethanol und überschüssiges Amin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus Toluol und Aceton (9,5:0,5) über Kieselgel 60 der Fa. Merck fraktioniert abfiltriert. Das reine Produkt wird am Hochvakuum bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 4,5 g (73,5 % d. Th.).

Beispiel 2: Herstellung der Verbindung der Formel



N-(3-Anilino-allyliden)-anilin (4,5 g, 0,02 mol) und Cyanessigsäure-2-ethylhexylester (4,2 g, 0,021 mol) werden in 10 mL Acetanhydrid für 2 Stunden bei 85-90 °C verrührt. Nach Entfernen von überschüssigen Acetanhydrid im Vakuum wird der Reaktionsansatz auf Eis gegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Das im Vakuum bei 60 °C getrocknete Zwischenprodukt wird in 10 mL trockenem Ethanol aufgenommen und mit Diethyl-1,3-propandiamin (1,3 g, 0,01 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Stunden bei 50 °C gerührt. Dann wird der Ethanol abdestilliert und anschliessend der Rückstand in einem Gemisch aus Toluol und Aceton (9:1) über Kieselgel 60 der Fa. Merck fraktioniert abfiltriert. Das reine Produkt wird sodann im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 4,4 g (73 % d. Th.).

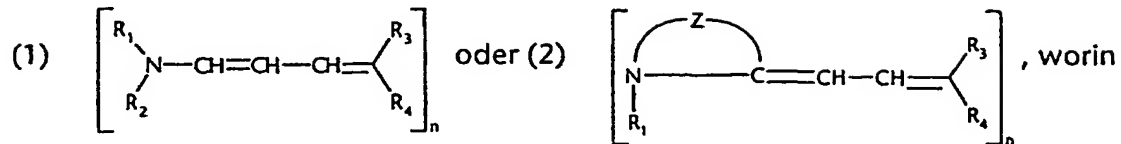
Beispiel 3: Herstellung der Verbindung der Formel



N-(3-Anilino-allyliden)-anilin (4,5 g, 0,02 mol) und Cyanessigsäure-2-ethylhexylester (4,2 g, 0,021 mol) werden in 10 mL Acetanhydrid für 2 Stunden bei 85-90 °C verrührt. Nach Entfernen von überschüssigen Acetanhydrid im Vakuum wird der Reaktionsansatz auf Eis gegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Das im Vakuum bei 60 °C getrocknete Zwischenprodukt wird in 10 mL trockenem Ethanol aufgenommen und mit Piperazin (0,8 g, 0,01 mol) versetzt. Nach 2 stündigem Rühren bei 50-55 °C wird der Ethanol am Vakuum abdestilliert. Anschliessende Säulenchromatographie über Kieselgel 60 der Fa. Merck mit einem Gemisch aus Toluol und Aceton (9:1) liefert das reine Produkt, welches am Vakuum bei 60 °C getrocknet wird. Ausbeute: 3,9 g (69 % d. Th.).

Patentansprüche

1. Verwendung der Verbindungen der Formel



R und R₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff; C -C₂₂-Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C -C₅-Alkyl oder C -C₅-Alkoxy substituiertes C -C₂-Aryl; bedeuten; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ eine Cyanogruppe; -COOR₅; -CONHR₅; -COR₅; oder -SO₂R₅;

R eine Cyanogruppe; -COOR ; -CONHR ; -COR ; oder -SO₂R ;

R₅ und R , unabhängig voneinander C -C₂₂-Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C -C₅-Alkyl substituiertes C -C₂-Aryl; oder R₅ und R zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen monocyclischen, carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden;

Z eine gegebenenfalls durch -O-, -S-; oder -NR -, und/oder gegebenenfalls durch C -C₅-Alkyl substituierte -(CH₂)- Gruppe;

R C -C₅-Alkyl;

l 1 bis 4;

m 1 bis 7;

n 1 bis 4;

wenn n = 2 bedeutet, R , R₅ oder R eine bivalente Alkylgruppe bedeuten; oder R und R₂ zusammen mit den sie verbindenden 2 Stickstoffatomen einen -(CH₂) - -Ring bilden;

wenn n = 3 bedeutet, R , R₅ oder R eine trivalente Alkylgruppe bedeuten;

wenn n = 4 bedeutet, R , R₅ oder R eine tetravalente Alkylgruppe bedeuten; und

R und R₂ in Formel (1) nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;
R₃ eine Cyanogruppe; -COOR₃; -CONHR₃; -COR₃; oder -SO₂R₃;
R eine Cyanogruppe; -COOR ; -CONHR ; -COR ; oder -SO₂R ;
R₃ und R , unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl; bedeuten und
Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R₃ eine Cyanogruppe; und

R -CONHR ; und

R C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl

bedeuten.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R C -C₂ -Alkyl;

bedeutet.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ -COOR₃;

R eine Cyanogruppe; -COOR ; oder -SO₂R ;

R₃ und R , unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ -COOR₃;

R -COOR ;

R₃ und R , unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ -COOR₃;

R eine Cyanogruppe;

R₃ C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - -Ring bilden;

R₃ -COOR₃;

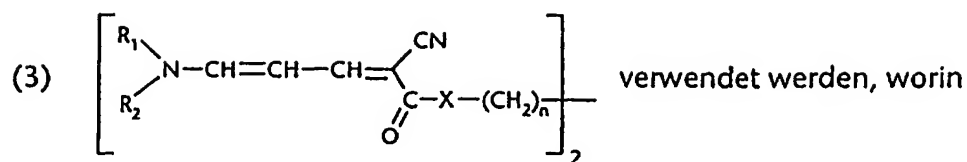
R -SO₂R ;

R₃ und R , unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl; und

m 1 bis 7;

bedeuten.

9. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel



R und R₂ unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit den sie verbindenden 2 Stickstoffatomen einen -(CH₂) - Ring bilden

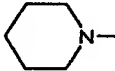

X -O-; oder -NH-; und

n 1 bis 3;

bedeuten,.

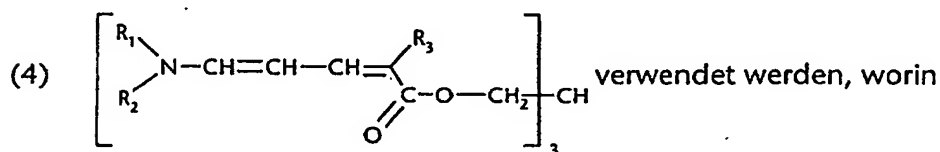
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂ unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; bedeuten oder R und R₂ zusammen mit

dem sie verbindenden Stickstoffatom den Rest  N—; oder  N—;

bilden.

11. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel



R und R₂ unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂) - Ring bilden;

R₃ eine Cyanogruppe; -COOR₃; -CONHR₃; -COR₃; oder -SO₂R₃; und

R₃ und R , unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder C -C₂ -Aryl;

bedeuten.

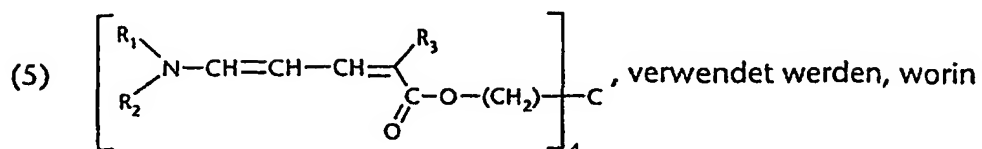
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂, unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit dem sie

verbindenden Stickstoffatom den Rest  N—; oder  N—;

bilden.

13. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel



R und R₂ unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; bedeuten; oder R und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen -(CH₂)_n-Ring bilden;



R_1 eine Cyanogruppe; $-COOR_2$; $-CONHR_2$; $-COR_2$; oder $-SO_2R_2$; und

R₅ C -C₃-Alkyl; oder C -C₃ -Aryl;

bedeuten.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass

R und R₂ unabhängig voneinander, C -C₂₂-Alkyl; bedeuten oder R und R₂ zusammen mit

dem sie verbindenden Stickstoffatom den Rest  N— ; oder  N— ;

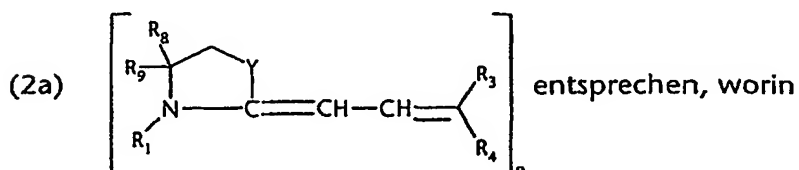
bilden.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass

Z eine Atomgruppierung, die zur Bildung eines Oxazolidin-Rings, eines Pyrrolidin-Rings oder eines Thiazolidin-Rings führt;

bedeutet.

16. Verwendung nach einem der Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



R und R', unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C₁-C₆-Alkyl; und

Y -O-; -S-; oder -CH₂-;

bedeuten; und

R, R₃, R und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass

R C-C₂-Alkyl;

R₃ eine Cyanogruppe; -COOR₃; -COR₃; oder -SO₂R₃;

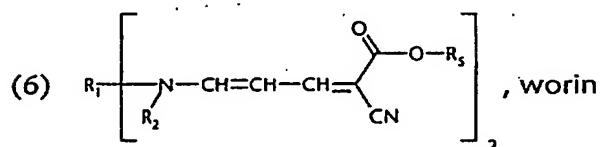
R R -COR; oder -COOR;

R₅ und R, unabhängig voneinander, nicht substituiertes oder durch C-C₅-Alkyl oder C-C₅-Alkoxy substituiertes C-C₂-Aryl;

bedeuten.

18. Kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) oder 2 nach Anspruch 1 mit kosmetisch verträglichen Träger- oder Hilfsstoffen.

19. Verbindungen der Formel



R C-C-Alkylen:

R₂ C-C₅-Alkyl; oder R und R₂ zusammen mit den sie verbindenden 2 Stickstoffatomen einen -(CH₂)_n-Ring bilden;

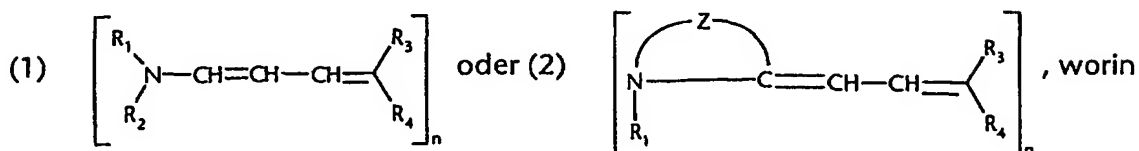
R₅ C-C₂₂-Alkyl;

m 1 bis 7; und

bedeuten.

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Merocaninderivaten der Formel



R und R_2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff; C - C_{22} -Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C - C_3 -Alykl oder C - C_3 -Alkoxy substituiertes C - C_2 -Aryl; bedeuten; oder R und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch -O- oder -NH unterbrochenen $-(CH_2)-$ -Ring bilden;

R_3 eine Cyanogruppe; -COOR₃; -CONHR₃; -COR₃; oder -SO₂R₃;

R eine Cyanogruppe; -COOR ; -CONHR ; -COR ; oder -SO₂R ;

R_3 und R , unabhängig voneinander C - C_{22} -Alkyl; oder nicht substituiertes oder durch C - C_3 -Alykl substituiertes C - C_2 -Aryl; oder R_3 und R zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen monocyclischen, carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden;

Z eine gegebenenfalls durch -O-, -S-; oder -NR -, und/oder gegebenenfalls durch C - C_3 -Alkyl substituierte $-(CH_2)-$ Gruppe;

R C - C_3 -Alkyl;

l 1 bis 4;

m 1 bis 7;

n 1 bis 4;

wenn $n = 2$ bedeutet, R , R_3 oder R eine bivalente Alkylgruppe bedeuten;

wenn $n = 3$ bedeutet, R , R_3 oder R eine trivalente Alkylgruppe bedeuten;

wenn $n = 4$ bedeutet, R , R_3 oder R eine tetravalente Alkylgruppe bedeuten; und

R und R_2 in Formel (1) nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.